N° A. O. 3053

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Edmond LANZA

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES HYDROXOCOMPLEXES DU CATION $[Be.aq]^{2+}$ PAR ÉLECTROMÉTRIE DES SOLUTIONS, ANALYSE CHIMIQUE ET THERMOGRAVIMÉTRIE DES PHASES SOLIDES EN ÉQUILIBRE.

Soutenue le 6 mars 1969 devant la Commission d'examen.

M. G. CARPENI	*Président.*
M. S. COMBET Mlle L. LAGARDE	*Examinateurs.*
M. E. LEVART	*Examinateur invité.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545823_0022

N° A. O. 3053

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Edmond LANZA

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES HYDROXOCOMPLEXES DU CATION $[Be.aq]^{2+}$ PAR ÉLECTROMÉTRIE DES SOLUTIONS, ANALYSE CHIMIQUE ET THERMOGRAVIMÉTRIE DES PHASES SOLIDES EN ÉQUILIBRE.

Soutenue le 6 mars 1969 devant la Commission d'examen.

M. G. CARPENI	*Président.*
M. S. COMBET Mlle L. LAGARDE	*Examinateurs.*
M. E. LEVART	*Examinateur invité.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale A de la Faculté des Sciences de Marseille, sous la direction de M. le Professeur G. Carpéni.

Je tiens à lui exprimer ici mes sentiments de vive et profonde gratitude pour les encouragements et les nombreux conseils qu'il m'a toujours prodigués.

J'adresse mes remerciements les plus vifs à M. le Professeur S. Combet, à Mademoiselle L. Lagarde, Maître de Conférences, ainsi qu'à Monsieur E. Levart, Directeur de Recherche, qui ont bien voulu me faire l'honneur d'accepter de juger cette Thèse.

J'exprime ma reconnaissance au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qui a permis la réalisation de ce travail.

Je remercie enfin tous mes camarades de Laboratoire pour leur cordiale collaboration.

Revue de Chimie minérale,
t. 6, 1969, p. 653.

Contribution à l'étude des hydroxocomplexes du cation $[Be \cdot aq]^{2+}$: cas des chlorure et sulfate de béryllium (*)

par

Edmond LANZA

Faculté des Sciences de Marseille.
Laboratoire de Chimie Minérale A
(Professeur G. Carpéni).

INTRODUCTION

L'hydroxyde de béryllium est un composé amphotère peu soluble dans l'eau [1] [2], mais soluble dans les acides ou les solutions acides de ses sels [3] [4] [5] et dans les bases fortes [6] [7] [8] [9] [10] [11].

Bien que les différentes étapes de la transformation de l'hydroxyde en sel neutre ou en béryllate ne soient pas totalement éclaircies, on sait que sa dissolution est un phénomène plus complexe que ne l'indiquent les réactions :

$$Be(OH)_2 + 2\,H^+ \rightarrow Be^{2+} + 2\,H_2O$$

et

$$Be(OH)_2 + 2\,OH^- \rightarrow Be(OH)_4^{2-}$$

ainsi, en milieu basique, l'hydroxyde donne par olation des particules colloïdales négativement chargées [12]; leur degré de condensation diminue par alcalinisation et ce n'est qu'aux fortes concentrations en base que l'on obtient le béryllate monomère $[Be(OH)_4]^{2-}$ [13]. Le même phénomène s'observe en milieu acide [14] : le degré de condensation décroît par acidi-

(*) Mémoire ultime d'une Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, présentée à la Faculté des Sciences de Marseille, le 6 mars 1969.

Gauthier-Villars, Paris.

fication jusqu'à ce que le sel neutre monomère existe seul en solution. Cependant dans ce cas on a pu prouver l'existence de sels basiques intermédiaires : ainsi le sel $SO_3.2\,BeO$ isolé par Sidgwick et Lewis [3].

De nombreux travaux employant surtout la méthode électrométrique ont été faits en milieu acide; ils sont conduits non pas en dissolvant l'hydroxyde dans un acide, mais en alcalinisant d'une façon ménagée les sels halogénures, nitrate, perchlorate ou sulfate afin d'obtenir plus rapidement l'équilibre. Ces recherches montrent l'existence d'ions polynucléaires dans les solutions acides d'hydroxyde de béryllium, mais leur nature et leur mode de formation sont assez controversés ainsi que le prouve le bref aperçu bibliographique suivant :

— Prytz [15] a étudié par titrage potentiométrique plusieurs sels d'acide fort et conclut que l'ion prépondérant est le dimère $[Be_2(OH)_2]^{2+}$;

— Bjerrum [16] estime qu'il faut aussi tenir compte du cation $[Be_2(OH)]^{3+}$;

— Souchay [17], Schaal [18] et Faucherre [19] trouvent $[Be_4(OH)_4]^{4+}$ par cryométrie et potentiométrie;

— pour Mattock [20], une seule espèce polymère ne permet pas de rendre compte du phénomène, mais il faut considérer une condensation continue du type $[Be_n(OH)_n]^{n+}$;

— les espèces $[Be_2(OH)]^{3+}$, $[Be_3(OH)_3]^{3+}$ et $Be(OH)_2$ permettent à Kakihana et Sillen [21] d'interpréter le réseau de titrage du perchlorate de béryllium, sans exclure des particules plus condensées aux approches de la précipitation;

— ce résultat est confirmé par Bertin [22], par Olin et Carell [23] et Hietanen et Sillen [24].

En milieu hétérogène ou peu avant la précipitation, les auteurs abandonnent, en général, tout essai d'explication à cause de l'instabilité des solutions. Souchay et Teyssèdre [25] attribuent la variation du *ph* en fonction de la dilution en présence de précipité à la persistance de l'ion tétramère qu'ils ont trouvé en milieu homogène, cependant Feldmann et Hawill [26] indiquent que même en milieu très dilué, au voisinage de la précipitation, les solutions de béryllium sont colloïdales et Thomas et Miller [14], par l'étude de la floculation et de la diffusion des complexes du béryllium avec différents anions, montrent, peu avant la précipitation, le degré de condensation élevé des ions. Aveston et Milward [27], Zhukov et coll. [28], par réactions d'échanges sur résine sulfonique, ont précisé la composition de ces ions : ils leur ont attribué la formule générale $[Be_n(BeO)_{2n}]^{2n+}$.

De ces travaux [29] la conclusion qui se dégage, quant au mécanisme de la formation des hydroxocomplexes polynucléaires du cation Be^{2+}, est que l'alcalinisation progressive conduit à la précipitation de l'hydroxyde ou d'un sel très basique :

— soit par une condensation continue,

— soit par la formation d'hydroxocomplexes polynucléaires simples et stables,

— soit par une condensation discontinue et croissante du type $[Be_n(BeO)_{2n}]^{2n+}$.

Pour notre part [30] nous sommes parvenus à la conclusion qu'il existe des hydroxocomplexes polynucléaires parfaitement définis en solution homogène, l'ion prépondérant étant le trimère $[Be_3(OH)_3]^{3+}$. Cet ion présente la possibilité d'une cyclisation qui le rend suffisamment stable pour servir de motif de base à l'édification d'hydroxocomplexes de degré de condensation ou association plus élevé apparaissant peu avant la précipitation et qui existent dans les solutions en contact avec le précipité; par le jeu des équilibres, successifs ou simultanés, de dissociation :

$$[Be.aq]^{2+} \rightleftarrows [Be(OH).aq]^{+} + H^{+},$$

et d'association :

$$3\,[Be(OH).aq]^{+} \rightleftarrows [Be_3(OH)_3.aq]^{3+},$$

puis :

$$[Be_3(OH)_3.aq]^{3+} \rightleftarrows [Be_3(OH)_4.aq]^{2+} + H^{+}$$

et :

$$2\,[Be_3(OH)_4.aq]^{2+} \rightleftarrows [Be_6(OH)_8.aq]^{4+}, \text{ etc.},$$

le degré de condensation augmente progressivement jusqu'à ce qu'il soit suffisamment élevé pour que l'espèce formée précipite.

Dans le travail exposé ici nous avons étudié le chlorure et le sulfate de béryllium pour confirmer ces résultats et pour voir l'influence de l'anion sur le phénomène. Les mesures ont été étendues dans des zones aussi larges que possible en taux de neutralisation, plus particulièrement en milieu hétérogène où une étude préalable de l'évolution a été faite pour opérer dans les conditions les plus proches de l'équilibre. A la suite de ce travail, une interprétation théorique basée essentiellement sur l'examen critique des données expérimentales a été faite.

NOTATIONS

c : concentration analytique en Be (mole.l^{-1}),

c_{nz} : isopolycation (ou molécule) hydraté renfermant n atomes de béryllium et z groupements hydroxydes, ou sa concentration (mole.l^{-1}),

E : force électromotrice mesurée, en millivolt,

E_c : tension de l'électrode au calomel, en millivolt,

E_v : tension de l'électrode de verre, en millivolt,

$\Sigma_j E_j$: somme des tensions de jonction liquide, entre deux solutions différentes, en millivolt,

h, ph : concentration (mole.l^{-1}) des ions H^+, et son cologarithme,

H, pH : activité des ions H^+, et son cologarithme,

oh : concentration (mole.l^{-1}) des ions OH^-,

f_H : coefficient d'activité des ions H^+ (l.mole^{-1}),

I : force ionique du milieu $= \frac{1}{2} \Sigma_i c_i z_i^2$ (c_i et z_i sont la concentration et la charge de l'ion d'espèce i),

R : constante des gaz parfaits = 8,315 joules/° K.mole,

F : le Faraday (~ 96 500 coulombs.équiv.$^{-1}$),

T : température en degré Kelvin,

t : température en degré Celsius,

x : taux de neutralisation défini par le rapport du nombre d'équivalents OH ajoutés au nombre d'atomes de béryllium : $x = oh \cdot c^{-1}$,

X : taux de neutralisation « combiné » : $X = x + (h - oh)c^{-1}$ (*),

Δ : écart quadratique moyen $= (\Sigma d^2/N)^{1/2}$; N est le nombre de points calculés et d, la différence $x_{calc} - x_{exp}$,

F_{nz} : constante globale de formation et d'acidité de c_{nz}, à partir de c_{10}, relative à l'équilibre :

$$nc_{10} \rightleftarrows c_{nz} + zH^+ ; \qquad F_{nz} = c_{nz} \cdot h^z \cdot c_{10}^{-n},$$

k_{nz} : constante d'acidité, relative à l'équilibre :

$$c_{n(z-1)} \rightleftarrows c_{nz} + H^+ ; \qquad k_{nz} = c_{nz} \cdot h \cdot c_{n(z-1)}^{-1}.$$

P : pente des courbes de dilution $= -\left(\frac{dph}{d \log c}\right)_x$.

(*) Dans le calcul de X à partir de x, oh sera négligé devant h, car les solutions sont toujours suffisamment acides.

CHAPITRE PREMIER

PRODUITS, TECHNIQUES ET APPAREILLAGES

I. Produits.

1. Chlorure de béryllium

Le chlorure de béryllium purum de Fluka a été recristallisé suivant la méthode de Cupr et Salansky [31] : le sel est dissous dans de l'eau et l'on fait barboter un courant de HCl à travers la solution sirupeuse obtenue; on refroidit ensuite à — 15° C jusqu'à ce qu'une phase solide apparaisse. Les cristaux obtenus dans ces conditions sont constitués par le tétrahydrate [32]. On le dissout dans l'eau et on ajoute du KCl à la solution obtenue de telle façon que $[Cl^-] = 2$ M (vérification avec l'électrode réversible Ag/AgCl). Le titre en béryllium est déterminé par la méthode complexométrique avec le salicylate de sodium [30].

2. Sulfate de béryllium

Le produit de départ est le sulfate tétrahydraté « pour analyses » de B. L. B. (*). Le passage à la thermobalance indique qu'il contient effectivement 4 molécules d'eau. On le dissout dans l'eau afin d'obtenir une solution contenant 0,1 mole de $BeSO_4$ par litre.

3. Chlorure de potassium et sulfate de potassium

Le KCl R. P. de Prolabo est recristallisé une fois; cela est suffisant pour éliminer la plus grosse partie des impuretés [33]; les impuretés résiduelles (acides dans ce cas) sont neutralisées avec de la potasse diluée et le *ph* d'une solution aqueuse de KCl 2 M est ramené aux environs de 7.

On opère de la même façon avec le K_2SO_4 purissimum de Merck.

4. Potasse

Les solutions utilisées, de titre environ 1 M, sont obtenues par dilution d'une solution concentrée de KOH (Riedel de Haen). Cette opération de dilution est faite à l'abri du CO_2 avec de l'eau bidistillée et décarbonatée.

(*) Laboratoire du Bois de Boulogne.

On ajoute du KCl ou du K_2SO_4 suivant le milieu dans lequel les mesures sont faites. Le titre exact des solutions de potasse est déterminé par titrage d'une quantité exactement connue d'acide oxalique.

II. Techniques et appareillages.

1. Technique électrométrique

1.1. *Principe.*

On détermine la concentration des ions H^+ des solutions à étudier en mesurant la force électromotrice d'une pile réversible avec jonction constituée par une électrode de référence au calomel du type saturé et une électrode de verre Radiometer en contact avec la solution. La pile ainsi constituée a pour schéma :

Électrode de verre	Solution à étudier	KCl saturé à 25° C	Solution saturée à 25° C de KCl + Hg_2Cl_2 + cristaux	Hg

Sa force électromotrice est donnée par l'expression :

$$E = E_v \pm \Sigma_j E_j - E_c. \qquad (1)$$

1.2. *Étalonnage.*

Dans cette expression E_v est fonction de l'activité des ions hydrogène (*), par conséquent E l'est également :

$$E = f(H) \qquad \text{avec} \qquad H = f_H . h.$$

Or, pour les besoins de nos calculs, il nous faut connaître la concentration des ions hydrogène et non leur activité; pour cela nous devons fixer f_H faute de pouvoir le déterminer, en effectuant nos mesures en milieu de sel neutre (**) afin que la force ionique I de la solution soit élevée et pratiquement constante; la formule approchée donnée par la loi de Debye-Hückel :

$$-\log f_H = 0{,}509\sqrt{I}, \qquad (2)$$

(*) $\Sigma_j E_j$ est fonction de H, mais dans les limites de *ph* où sont faites nos mesures, on peut considérer ce terme comme constant quel que soit H. En effet, on travaille en présence d'un fort excès d'électrolyte neutre (KCl ou K_2SO_4), si bien que la quasi-totalité du courant est transportée par les ions de cet électrolyte.

(**) Les mesures sont donc faites dans un solvant constitué par un sel dissous dans l'eau. Ce solvant sera noté (K)Cl 2 M aqueux pour le chlorure et $(K_2)SO_4$ 0,1 M aqueux pour le sulfate (K est écrit entre parenthèses afin d'indiquer que sa concentration varie au cours du titrage; seule la concentration de l'anion reste constante).

montre bien que f_H est alors pratiquement constant pourvu que h ne soit pas trop élevé.

L'étalonnage est réalisé à partir d'une solution d'acide fort, d'une part, et de base forte, d'autre part, de titres exactement connus. L'acide étant fort on connaît à tout instant h et par conséquent il est possible de tracer la courbe

$$E = f(-\log h)$$

qui est une droite : dans le domaine $1 \leqslant ph \leqslant 13$, la relation d'étalonnage est linéaire

$$(3) \qquad ph = -\frac{E \cdot F}{2{,}3\,R.T} + p \qquad \text{où } p \text{ est un terme constant.}$$

A partir de cette relation il est possible de connaître le ph d'une solution en mesurant la force électromotrice de la pile constituée comme l'indique le schéma ci-dessus (en 1, 1).

Cas particulier de l'étalonnage en milieu K_2SO_4. — La deuxième acidité de l'acide sulfurique étant relativement faible, la relation d'étalonnage n'est plus linéaire et l'extrapolation au-delà des déterminations expérimentales ($ph > 4$) conduit à une incertitude que l'on peut estimer de l'ordre de 0,05 unité ph au maximum dans la zone voisine de la précipitation.

1.3. *Appareillages.*

La mesure de E est faite, le plus souvent, avec un ph-mètre Radiometer avec lequel on peut apprécier $\pm$ 0,1 mV; cependant, dans le cas d'une solution à évolution lente (milieu hétérogène), cette différence de potentiel est enregistrée en fonction du temps avec un enregistreur Philips; toutes les manipulations sont alors automatisées par un programmateur électromécanique construit et mis au point au laboratoire [34, 35].

La température de l'ensemble « seringue + vase de mesures + référence au calomel » est maintenue constante à $(25 \pm 0{,}1)^\circ$ C dans une cage thermostatée.

1.4. *Mode opératoire.*

a) *Dilution.* — Cette technique est utilisée essentiellement pour l'étalonnage. Une solution d'acide fort (ou de base forte) de concentration connue dans les solvants (K)Cl = 2 M ou $(K_2)SO_4$ = 0,1 M aqueux est diluée par une solution de KCl 2 M ou de K_2SO_4 0,1 M. Le diluant est injecté d'une façon discontinue avec une seringue. Le volume de la solution acide (ou basique) reste constant par pompage d'une quantité égale à la quantité

injectée au moyen d'une seconde seringue identique à la précédente. La force électromotrice est mesurée automatiquement à la fin de chaque cycle « injection-pompage ». Une formule de récurrence permet de connaître la concentration en acide (ou en base) à la fin de chaque cycle. Cette méthode présente l'avantage de réduire au maximum les erreurs dues aux manipulations.

b) *Titrage.* — C'est la technique principalement utilisée. On neutralise d'une façon ménagée une solution aqueuse de chlorure de béryllium en milieu (K)Cl 2 M aqueux ou de sulfate de béryllium en milieu $(K_2)SO_4$ 0,1 M aqueux, de concentration connue (un excès d'acide est présent dans ces solutions) par de la potasse en milieu (K)Cl 2 M ou $(K_2)SO_4$ 0,1 M aqueux. La force électromotrice mesurée est portée en fonction du taux de neutralisation. Le titrant est additionné à l'aide d'une seringue parfaitement calibrée qui permet d'injecter un volume constant à chaque opération. Quand, en milieu hétérogène, E tend trop lentement vers une valeur stable, on peut réaliser un titrage avec le programmateur. L'injection de l'alcali, l'agitation de la solution et la mesure sont automatiques dans un ordre et un laps de temps qu'il est possible de modifier. On peut, par exemple, suivre l'évolution de E, après chaque addition de potasse, jusqu'à l'équilibre.

2. Thermogravimétrie

Cette méthode permet de suivre, d'une façon continue, la variation de la masse d'un composé en fonction de la température et du temps. L'appareil utilisé est une thermobalance de Chevenard à enregistrement graphique. La substance à étudier est placée dans un creuset de porcelaine posé sur une tige en silice solidaire du fléau de la balance. L'ensemble, tige et creuset, est entouré par un manchon en silice situé dans l'axe d'un four à chauffage automatique. Les expériences ont été réalisées à température linéairement croissante; la vitesse de chauffage étant de 20° C/heure. Les températures sont déterminées à l'aide de thermocouples Pt, Pt rhodié et enregistrées graphiquement sur un appareil MECI.

3. Analyse des solutions et des précipités

Aux solutions et précipités, séparés après centrifugation à l'abri de CO_2, sont additionnées des quantités connues d'acide fort ce qui permet, d'une part, de dissoudre le précipité, et, d'autre part, de titrer les ions OH^- par différence. Le béryllium est dosé par complexométrie au salicylate de sodium.

CHAPITRE II

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

I. Évolution des solutions.

1. Chlorure de béryllium

1.1. *Évolution.*

L'addition d'une quantité variable de KOH à plusieurs solutions de $BeCl_2$ 0,186 mole/l dans (K)Cl 2 M, permet d'obtenir une gamme de taux allant de $x = 0$ à $x = 2,5$. Les mesures de potentiel sont enregistrées à raison d'un point toutes les trente minutes; la première mesure étant faite seulement cinq minutes après l'addition d'alcali. L'agitation est assurée par la rotation d'un aimant et elle n'est interrompue que pendant la mesure; un barbotage d'azote U évite la carbonatation. L'évolution du potentiel pendant 24 heures à différents taux est représentée sur la figure 1. On voit

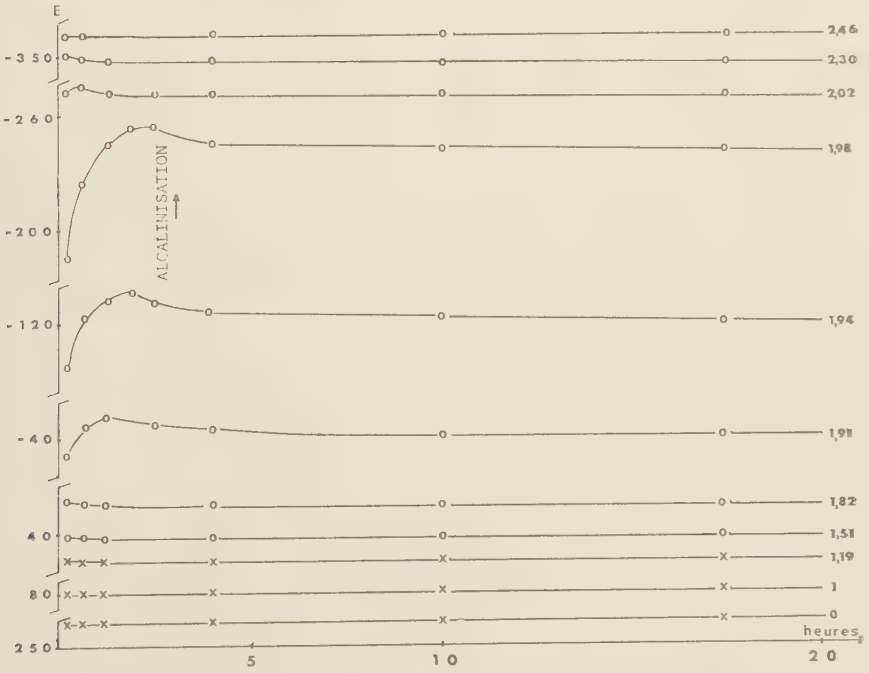


Fig. 1. — Courbes d'évolution des solutions de $BeCl_2$ à différents taux dans (K)Cl 2 M à 25° C. X, milieu homogène; O, milieu hétérogène.

que l'équilibre est pratiquement immédiat en solution homogène; mais dès la précipitation ($x \sim 1{,}20$), on note une acidification qui reste faible jusqu'au taux 1,91 où l'on constate une inversion d'évolution; au-delà du taux 2 l'acidification lente réapparaît et la stabilité est atteinte à $x = 2{,}5$.

1.2. *Mesure après vieillissement.*

Les solutions préparées, comme dans l'expérience précédente, sont conservées dans une boîte à gants à l'abri de la carbonatation. Les mesures y sont faites après une agitation de 10 jours. On constate que les valeurs obtenues ne diffèrent que très faiblement de celles faites après 24 heures (la différence maximale se note au voisinage de l'équivalence où l'acidité est plus grande d'environ 0,3 unité de *ph*). Par conséquent, l'équilibre est atteint assez rapidement.

2. Sulfate de béryllium

2.1. *Évolution.*

Les mêmes expériences que dans le cas précédent sont réalisées sur des solutions de $BeSO_4$ 0,1 mole/l. Là, encore, on ne note pas d'évolution en

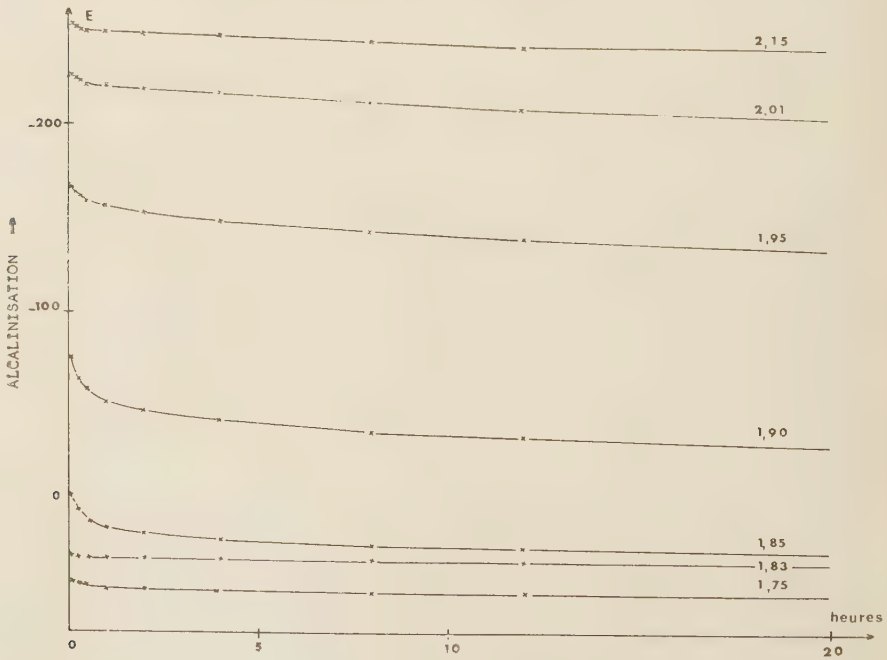


Fig. 2. — Évolution des solutions de $BeSO_4$ à différents taux dans $(K_2)SO_4$ 0,1 M à 25° C (solutions hétérogènes).

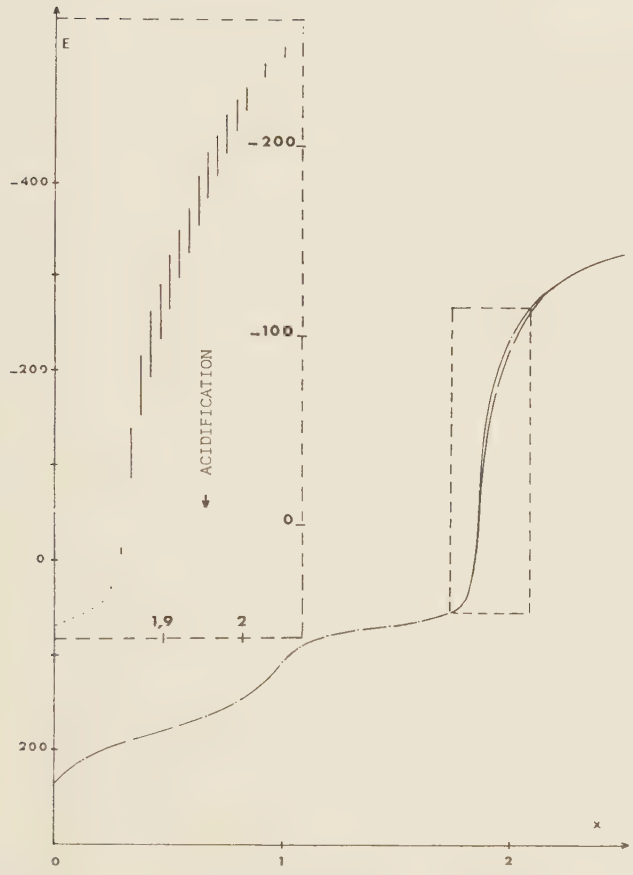


Fig. 3. — Titrage très lent réalisé au programmateur.
Dans le cadre : agrandissement de l'échelle autour de l'équivalence; l'évolution est suivie pendant 2 heures à chaque point.

milieu homogène, en zone hétérogène il y a acidification faible jusqu'au taux 1,83 et acidification plus marquée jusqu'au taux 2 (cf. fig. 2). L'équilibre semble être plus long à atteindre que dans le cas précédent.

2.2. *Titrage lent avec enregistrement de l'évolution.*

Ce titrage a été réalisé avec le programmateur. Il permet de montrer l'influence réduite du vieillissement sur la position de l'équivalence (cf. fig. 3).

3. Conclusions

L'acidification notée dès la précipitation est l'indice de la réactivité du précipité : il puise des ions OH^- dans la solution afin de se transformer

en un sel plus basique. Dans le cas du sulfate cette acidification est très faible avant le taux 1,83 alors qu'avec le chlorure on note au voisinage du taux 1,91 une alcalinisation. Il semble bien que pour ces deux taux il y ait formation effective d'un sel basique; d'ailleurs le saut de potentiel qui se produit à ces valeurs montre que les ions OH^- ajoutés n'ont d'autre effet que la brusque augmentation du *ph* (le précipité est peu soluble et tout le béryllium a précipité sous cette forme, les ions OH^- ajoutés en excès restent alors à l'état libre). Ces sels doivent rentrer dans la classification des sels basiques de Feitknecht [36] : comme eux, ils sont très basiques et peu stables puisqu'un excès d'ions OH^- les transforme lentement en hydroxyde (acidification notée après l'équivalence du sel). Nous constaterons, par ailleurs (fig. 3), que cette évolution n'a qu'une faible influence sur l'abscisse de la forte variation de potentiel qui se produit à l'équivalence 1,83 ou 1,91 selon le sel considéré.

II. Étude du taux des solutions et des précipités en contact.

Lors de la précipitation, le taux réel de la solution dont on mesure la concentration en ions hydrogène est inconnu car il y a précipitation d'un sel plus basique et partage des ions OH^- entre le précipité et la solution. Le taux défini dans les notations représente le taux global; nous avons cherché à déterminer le taux réel de la solution et du précipité soit par dosage du béryllium et de OH dans la solution, d'une part, et dans le précipité, d'autre part, soit seulement dans le précipité lorsque, en fin de précipitation, les solutions sont trop diluées pour permettre une mesure précise.

L'influence du temps de contact (avec agitation) des solutions mères avec les phases solides a été étudiée.

1. Sulfate de béryllium

La précipitation est faite en milieu $(K_2)SO_4$ 0,1 M à partir de solutions 0,1 M en béryllium.

1.1. *Taux des précipités et des solutions.*

Les taux des précipités et des solutions obtenus après une durée d'agitation de 30 mn et de 4 jours sont portés dans le tableau I.

1.2. *Thermogravimétrie.*

Les précipités obtenus aux taux globaux 1,50, 1,75 et 1,83 sont passés à la thermobalance afin d'en connaître la composition approximative

TABLEAU I

x global des solutions hétérogènes	Temps de contact : 30 mn		Temps de contact : 4 jours	
	$x_{précipité}$	$x_{solution}$	$x_{précipité}$	$x_{solution}$
1,33	1,58	1,22		
1,40	1,74	1,20		
1,50	1,75	1,19	1,81	(1,15)
1,60	1,74	(1,14)		
1,70	1,75	?		
1,83	1,84	?	1,84	?
1,90	1,83	?		
2,00	1,96	?		

TABLEAU II

x global	Contact : 30 mn	Contact : 6 jours
1,50	$[BeSO_4.11\ BeO]\ 13\ H_2O$	
1,75	$[BeSO_4.14\ (15)\ BeO].16\ (17)\ H_2O$	
1,83	$[BeSO_4.21\ BeO].19\ H_2O$	$[BeSO_4.21\ BeO]\ 24\ H_2O$

(cf. fig. 4 et tableau II) (la température de départ de SO_3 qui a été déterminée avec un échantillon de $BeSO_4.4\ H_2O$ est d'environ 750° à 800° C).

2. CHLORURE DE BÉRYLLIUM

La précipitation est faite en milieu (K)Cl 2 M à partir d'une solution 0,186 M en béryllium. Les taux des précipités et des solutions après un temps de contact variable sont donnés dans le tableau III.

TABLEAU III

x global des solutions hétérogènes	Temps de contact : 30 mn		Temps de contact : 6 jours	
	$x_{précipité}$	$x_{solution}$	$x_{précipité}$	$x_{solution}$
1,50	1,76	1,26	1,89	(1,10)
1,60	1,82	1,24		
1,70	1,85	(1,18)		
1,80	1,89			
1,90	1,91		1,91	?
2,00	1,93			

3. Conclusions

La phase solide ne possède pas dès la précipitation sa composition définitive, mais elle évolue au sein des solutions vers une valeur limite. Cette composition limite est relativement stable mais en présence d'un excès d'ion OH^- elle se transforme progressivement et tend vers la composition de l'hydroxyde.

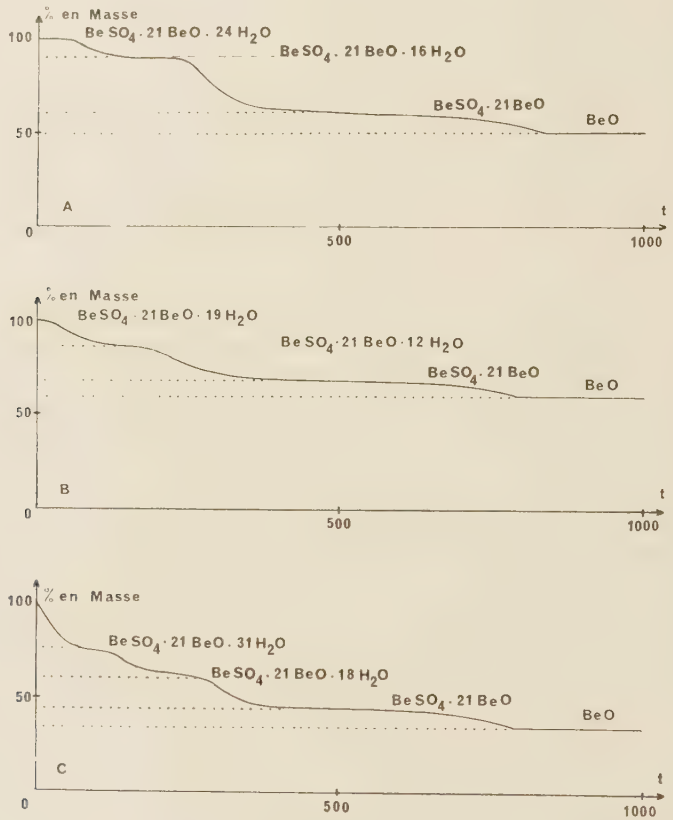


Fig. 4. — Thermogravimétrie du sel de taux 1,83 à l'air libre, vitesse de chauffage 20° C/heure.

a) Précipité vieilli pendant 6 jours.
b) Précipité vieilli pendant 30 minutes.
c) Précipité vieilli pendant 30 minutes et lavé.

Le passage à la thermobalance indique que des ions sulfates sont présents dans le précipité et que l'eau, pour une partie, est retenue fortement puisque son départ ne s'effectue qu'au-dessus de 250° C.

Le taux des solutions, dans la mesure où il a pu être déterminé avec précision est toujours inférieur au taux des précipités, mais il est toujours supérieur à 1.

III. Titrages aller-retour.

Deux solutions de $BeCl_2$ de concentration 0,034 mole/l et 0,0034 mole/l de taux global 3 dans (K)Cl 2 M sont titrées lentement avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à $x < 0$, le retour par KOH est fait avec la même vitesse; la durée totale du cycle est de 30 heures; pour chaque fraction de titrant injectée, l'évolution est enregistrée pendant 15 minutes.

Fig. 5. — Titrage aller-retour en milieu hétérogène $c = 0{,}034$.
— Trait continu : aller avec HCl; pointillés : retour avec KOH.
^ Évolution en 15 minutes.

En milieu hétérogène, les courbes de titrage aller-retour ne se superposent pas, on constate un retard dans la dissolution du précipité (cf. fig. 5); mais surtout pour la solution la plus concentrée, la position de l'équivalence est parfaitement reproductible et bien en accord avec l'existence du sel de taux 1,91 pour le chlorure (et 1,83 pour le sulfate). Il ne faut cependant pas trop laisser vieillir le précipité en milieu basique car sinon l'équivalence obtenue par titrage avec HCl, se place au voisinage du taux 2, ce qui prouve encore que le sel n'est pas stable en milieu basique.

IV. **Réseaux de titrage.**

Une étude préliminaire a été faite pour déterminer les conditions de reproductibilité. Nous en avons conclu qu'elle dépend surtout de la vitesse de l'agitation et de la concentration du solvant en sel. Pratiquement le titrage

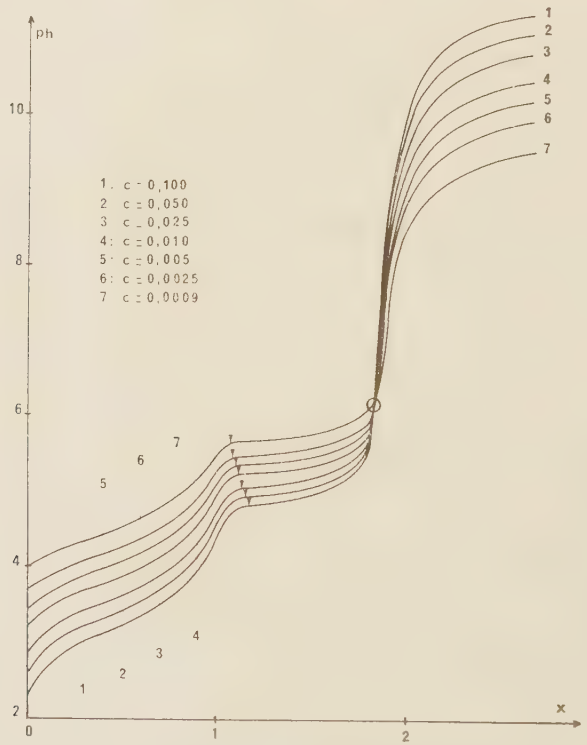


Fig. 6. — Réseau $ph = f(x, c)$ des courbes de neutralisation de $BeSO_4$ par KOH dans $(K_2)SO_4$ 0,1 M aqueux à 25° C.

▼ Début de précipitation.

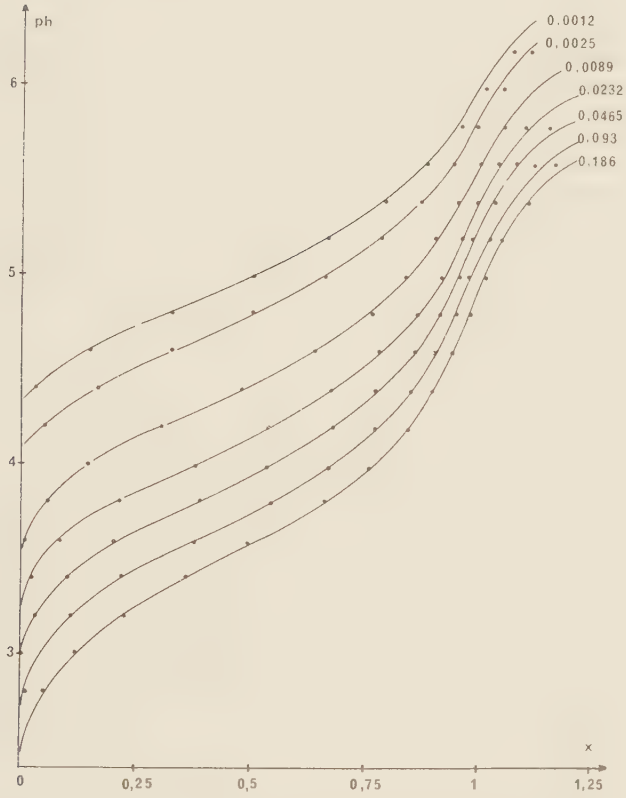


Fig. 7. — Réseau $ph = f(x, c)$, limité à la zone homogène, des courbes de neutralisation de $BeCl_2$ dans (K)Cl 2 M, à 25° C.
— Courbes expérimentales en traits pleins;
— Points pour les valeurs calculées.

est réalisé en enregistrant l'évolution durant 60 minutes après chaque addition d'alcali. Le réseau ainsi obtenu n'est pas un réseau à l'équilibre mais la forme des courbes est très peu différente de ce qu'elle serait à la stabilité (cf. fig. 3).

Nous avons titré successivement des solutions de $BeCl_2$ dans (K)Cl 2 M à 25° C de concentrations : 0,186, 0,093, 0,0465, 0,02325, 0,00895, 0,0025 et 0,0012 et des solutions de $BeSO_4$ dans $(K_2)SO_4$ 0,1 M à 25° C, de concentrations : 0,100, 0,050, 0,025, 0,010, 0,005, 0,0025 et 0,0009. Le réseau expérimental $ph = f(x, c)$ pour le chlorure est représenté par la figure 7, tandis que la figure 6 donne le réseau $ph = f(x, c)$ dans le cas du sulfate; ils conduisent aux remarques suivantes :

— pour $0 < x < 1$, les courbes sont sensiblement parallèles;

— une équivalence s'observe au taux 1;

— la précipitation apparaît à partir de $1{,}075 \leqslant x \leqslant 1{,}22$ avec le chlorure et $1{,}080 \leqslant x \leqslant 1{,}19$ avec le sulfate;

— montée brusque de *ph* à partir du taux 1,90 avec le chlorure et 1,81 avec le sulfate;

— un point de convergence isohydrique de coordonnées :

— dans (K)Cl 2 M, $x_i = 1{,}91 \pm 0{,}02$ et $ph_i = 7{,}14 \pm 0{,}30$,

— dans $(K_2)SO_4$ 0,1 M, $x_i = 1{,}83 \pm 0{,}03$ et $ph_i = 6{,}11 \pm 0{,}40$.

Cependant le taux x_i considéré est un taux global, le taux réel de la solution (le seul pour lequel la relation isohydrique peut être utilisée) n'est pas connu; mais l'étude des précipités (cf. tableaux I et III) indique que leur taux tend précisément vers la valeur x_i, il est donc naturel de penser qu'en ce point on a :

$$x_i \text{ (global)} = x_i \text{ (précipité)} = x_i \text{ (solution)} \text{ (*)}.$$

Bien que la relation $\dfrac{d\,ph}{d \log c} = 0$ qui existe au point isohydrique en milieu homogène, ne puisse pas être vérifiée puisque la concentration en béryllium n'est pas mesurable, parce que trop faible, la théorie isohydrique permet d'obtenir le degré de condensation (ou association) des formes en contact avec le précipité.

V. Conclusions.

L'étude des précipités et des courbes de titrage aller-retour, indique que la phase solide tend vers une composition limite relativement stable (cette composition serait : $Be_{12}(OH)_{22}SO_4$ pour le sulfate et $Be_{12}(OH)_{23}Cl$ pour le chlorure), mais on ne peut pas parler pour autant de sel basique réellement stœchiométrique (comme le sel de taux 1 : $SO_3.2\,BeO$). Sa grande insolubilité et sa forte basicité nous font penser qu'il s'agit d'un sel de type Feitknecht. Quoi qu'il en soit, la composition du précipité doit être limitée par des conditions stéréochimiques, si bien que la formule limite qui en résulte peut être considérée comme un sel plus ou moins stable dans certaines conditions. Cette variation de composition avec l'anion n'est pas étonnante si l'on considère la différence de taille, la charge et le pouvoir

(*) Un point de vue différent est le suivant : le point isohydrique et le point de minimum de solubilité : on mesure le *ph* d'une solution saturée; quelle que soit la courbe considérée, la concentration en Be, très faible, est la même en ce point.

de complexation des anions envisagés. En effet les sels qui précipitent sont vraisemblablement des sels du type Feitknecht [36], c'est-à-dire des sels que l'on peut considérer comme possédant la structure de l'hydroxyde avec substitution partielle de groupes OH par des anions : en général ces sels se comportent comme des échangeurs d'anions et par vieillissement au sein des eaux-mères ils finissent par présenter une certaine symétrie : couches alternées d'hydroxyde et de sel neutre. Si l'arrangement est régulier ces sels sont relativement stables, par contre, si les déformations sont trop importantes, le sel n'est pas stable et il évolue jusqu'à la formation de l'hydroxyde.

CHAPITRE III

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

I. Généralités sur l'hydrolyse des sels.

La dissolution dans l'eau des sels d'acide fort et de base faible entraîne leur dissociation ionique en même temps qu'une acidification de la solution due à l'ionisation des cations hydratés avec création de protons suivant les équilibres :

ionisation et solvatation :

$$B_qA_p + n\,H_2O \rightleftarrows q[B.aq]^{p+} + p[A.aq]^{q-}$$

dissociation :

$$q[B.aq]^{p+} \rightleftarrows q[B(OH).aq]^{(p-1)+} + H^+.$$

La constante du dernier équilibre est, d'après la théorie de Bronsted, assimilable à une constante d'acidité, le cation hydraté $[B.aq]^{p+}$ (symboliquement c_{10}) étant l'acide, l'hydroxocation $[B(OH).aq]^{(p-1)+}$ (symboliquement c_{11}), la base conjuguée; on peut donc écrire sous une forme symbolique (cf. notations) :

$$c_{10} \rightleftarrows c_{11} + h \qquad \text{avec} \qquad k_{11} = c_{11}\cdot h\cdot c_{10}^{-1}$$

puis

$$c_{11} \rightleftarrows c_{12} + h \qquad \text{avec} \qquad k_{12} = c_{12}\cdot h\cdot c_{11}^{-1}$$

jusqu'à

$$c_{1(z-1)} \rightleftarrows c_{1z} + h \qquad \text{avec} \qquad k_{1z} = c_{1z}\cdot h\cdot c_{1(z-1)}^{-1},$$

et l'on retrouve ainsi le problème de la détermination des constantes d'acidité.

L'expérience montre cependant, qu'il existe des cations pour lesquels les résultats expérimentaux ne sont pas conformes à la théorie du titrage d'un acide faible monomère par une base forte [37] [38] [47]. Les écarts observés peuvent s'expliquer si l'on suppose l'existence, dans un certain domaine de *ph* et de concentration, d'hydroxocomplexes: leur formation, se fait, en général, sous l'action de l'alcalinisation, par étapes successives jusqu'à l'obtention d'une macromolécule. Dans certains cas, l'empêchement stérique (radicaux organiques substituants, comme dans les composés organostanniques [38] [39] [40] ou organoplombiques [42], etc.) ou la stabilisation des ions formés, par cyclisation par exemple [21] [30], limite le phénomène à des ions relativement simples.

II. Méthode de calcul.

Par électrométrie, il est possible de montrer l'existence des hydroxocomplexes polynucléaires en solution en traçant le réseau $ph = f(X, c)$; il permet de tirer les conclusions suivantes :

— si les courbes de titrage sont confondues, il n'existe qu'une seule forme; le plus souvent il s'agit du monomère (la forme associée ou condensée pure pourrait aussi exister bien que l'on n'ait pas trouvé d'exemple de ce fait);

— si les courbes ne sont pas confondues la présence de deux formes au moins est certaine. Dans ce dernier cas il existe de nombreuses méthodes pour déterminer la nature des différentes espèces [42] [43] [44] [45] [46]. Ces méthodes nécessitent, en général, un calcul préalable quelquefois assez complexe. Cependant, souvent, une exploitation simple d'une particularité du réseau, en permet une résolution rapide. Nous citerons deux exemples :

— la pente des courbes de dilution, si elle reste constante dans un domaine de taux assez étendu, indique l'existence d'une forme prépondérante et permet d'en connaître la nature;

— le point isohydrique, qui implique d'après Carpéni [47] :

a) l'existence d'un équilibre de condensation (ou association) entre deux espèces principales,

b) le degré d'association ou condensation (n) et le nombre de liaisons OH(z) de l'ion c_{nz}, sont liés par la relation :

$$x_i \approx \left(\frac{z}{n}\right)_m$$

où m est un facteur de multiplicité, a donné des résultats très souvent positifs [45] [48] [49] [50].

Il faut, cependant, dans tous les cas, que les conclusions obtenues soient vérifiées dans leurs conséquences par un calcul retour. Ce calcul est mené à partir du système des deux équations de « conservation » :

$$c = \Sigma_n \Sigma_z n c_{nz} \tag{5}$$

$$cx + h - oh = \Sigma_n \Sigma_z z c_{nz}; \tag{6}$$

sa résolution pour plusieurs couples de ph et de c donne des x, qui, comparés aux x expérimentaux permettent de valider, de compléter ou de rejeter une hypothèse, selon que la différence $| x_{calc} - x_{exp} |$ demeure dans les limites d'erreurs estimées ou non.

III. Interprétation théorique. Recherche des espèces par le calcul des réseaux.

A. *Réseau de* $BeCl_2$ *dans* (K)Cl 2 M *à* 25° C

1. Recherche des espèces en solution

A titre d'exemple, nous allons développer la méthode de calcul utilisée dans le cas du réseau $BeCl_2$ dans (K)Cl 2 M à 25° C. Les calculs ont été limités à la zone homogène (fig. 7).

1.1. *Hypothèse de base sur la nature du monomère* (*).

Nous supposons que le monomère existe en solution presque exclusivement à l'état d'ions monomères bivalents Be^{2+} : les espèces $Be(OH)^+$ et $Be(OH)_2$ ont peu de chance d'être présentes en quantité notable $Be(OH)^+$ à cause de son très grand pouvoir d'association et $Be(OH)_2$ par son insolubilité.

Cette hypothèse est vérifiée avec le réseau $ph = f(X, c)$ sur lequel, même à forte dilution : $c < 10^{-3}$, la courbe du monomère n'apparaît pas.

1.2. *Recherche de la forme prépondérante.*

a) L'équivalence assez marquée au taux 1 est due à une ou plusieurs formes de degré n et de charge z (avec $z = n$), notées c_{nn}; mais la figure 8 montre que les courbes de dilution sont pratiquement parallèles sur un large domaine de taux. Ce fait n'est compatible qu'avec la prépondérance d'une

(*) Les complexes avec le chlore ne se forment pas dans les conditions où nous opérons (15).

seule espèce. Les équations de « conservation » dans cette hypothèse sont :

$$\begin{cases} c = c_{10} + nc_{nn} & (7) \\ cX = nc_{nn}. & (8) \end{cases}$$

Si l'on admet que l'équation globale de formation de l'espèce c_{nn} à partir du monomère est :

$$nc_{10} \rightleftarrows c_{nn} + n\mathrm{H}^+, \qquad (9)$$

la constante de formation et d'acidité de cette espèce, qui se note F_{nn} (sans préjuger du mécanisme réel de formation de c_{nn}), est égale à :

$$\mathrm{F}_{nn} = c_{nn} \cdot h^n c_{10}^{-n}.$$

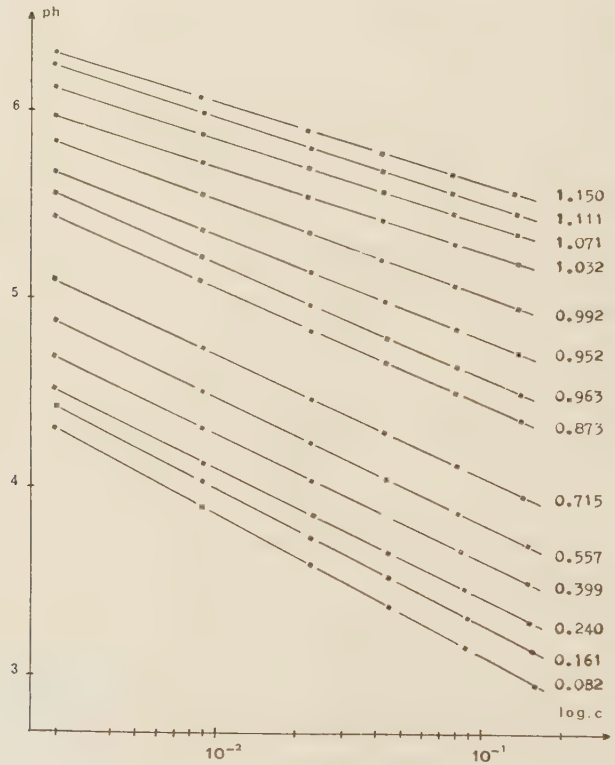


Fig. 8. — Réseau de dilutions « isotaux » $p\mathrm{H} = f(c)_x$ de $\mathrm{BeCl_2}$, à différents taux de neutralisation, dans (K)Cl = 2 M, à 25° C (échelle logarithmique pour c).

On tire $c_{10} = c(1 - X)$ des « équations de conservation »; par ailleurs

$$c_{nn} = F_{nn} \cdot c_{10}^{n} \cdot h^{n}$$

de sorte que

$$c_{nn} = c^{n}(1 - X)^{n} \cdot h^{-n} \cdot F_{nn}.$$

La deuxième équation du système s'écrit alors :

$$cX = nc^{n}(1 - X)^{n} \cdot h^{n} \cdot F_{nn}$$

et donne :

$$h^{n} = nc^{n-1} \cdot \left(\frac{1 - X}{X}\right)^{n} \cdot F_{nn}.$$

La différentiation logarithmique par rapport à c, pour X constant, de cette expression conduit à la relation

(10) $$P = -\left(\frac{d\,ph}{d\,\log\,c}\right)_{X} = \frac{n-1}{n}$$

La variation de *ph* au cours d'une dilution à taux constant (et pourvu qu'elle soit la même pour plusieurs X) permet donc d'atteindre le degré de condensation n. Le tableau IV montre que c'est le cas dans le réseau du chlorure de béryllium et la valeur moyenne de P # 0,66 donne $n = 3$. La forme prépondérante $[Be_3(OH)_3.aq]^{3+}$ pourrait se former à partir du monomère Be^{2+} suivant l'équilibre :

TABLEAU IV

Valeur de P *à différents taux (c initial égal à 0,186* (cf. fig. 8)*).*

x	0,161	0,240	0,389	0,557	0,715	0,873	0,943	1,032
P	0,72	0,68	0,67	0,66	0,65	0,64	0,58	0,52

(11) $$3\,c_{10} \rightleftarrows c_{33} + 3\,H^{+} \qquad \text{avec} \qquad F_{33} = c_{33}h^{3}c_{10}^{-3}.$$

b) *Valeur approchée de* F_{33}. — Des équations de base :

(12) $$c = c_{10} + 3\,c_{10}^{3}F_{33}h^{-3}$$

(13) $$cx + h = 3\,c_{10}^{3}F_{33}h^{-3},$$

on tire l'expression de F_{33}

(14) $$F_{33} = \frac{(cx + h)}{3\,[c - (cx + h)]^{3}h^{-3}};$$

son calcul pour plusieurs *ph* et *c*, donne sur 48 points la valeur moyenne

$$F_{33} = 0{,}943 \times 10^{-9},$$

les valeurs extrêmes trouvées étant :

$$1{,}76 \times 10^{-9} \quad \text{et} \quad 0{,}54 \times 10^{-9}.$$

c) *Calcul en retour.* — Un calcul en retour est réalisé avec cette valeur. Il n'est pas totalement satisfaisant car la différence $| x_{exp} - x_{calc} |$ est supérieure à un centième de taux sauf pour les *ph* 4,80, 5,00 et 5,20; cependant elle n'excède jamais trois centièmes de taux : l'hypothèse choisie n'est pas suffisante pour rendre compte à elle seule du réseau mais elle en donne une bonne approximation.

1.3. *Introduction d'espèces correctives.*

a) Méthodes. — Deux méthodes sont utilisables :

1° *Méthode par approximations successives.* — La valeur de la constante de l'espèce prépondérante est adoptée provisoirement, ce qui permet avec *n* et *z* choisis, de résoudre le système :

$$\begin{cases} c = c_{10} + 3\,c_{33} + nc_{10}^{n} F_{nz} h^{-z} & (15) \\ cx + h = 3\,c_{33} + zc_{10}^{n} F_{nz} h^{-z} & (16) \end{cases}$$

et d'en tirer (en se plaçant à un taux où l'espèce supposée a le plus de chance de se former) une valeur de F_{nz}. Si, pour plusieurs *c*, les valeurs de F_{nz} sont d'un ordre de grandeur comparable, la valeur moyenne de F_{nz} peut être adoptée pour un calcul en retour. Le couple de constantes F_{33}, F_{nz} est ensuite modifié par approximations successives jusqu'à l'obtention du meilleur accord entre le réseau expérimental et le réseau calculé.

2° *Méthodes des deux constantes.* — On résout en faisant varier paramétriquement c_{10}, le système :

$$\begin{cases} c = c_{10} + 3\,c_{10}^{3} h^{-3} F_{33} + nc_{10}^{n} h^{-z} F_{nz} & (17) \\ cx + h = 3\,c_{10}^{3} h^{-3} F_{33} + zc_{10}^{n} h^{-z} F_{nz}. & (18) \end{cases}$$

Si l'hypothèse est valable on doit obtenir un couple F_{33}, F_{nz} identique quel que soit *c*. Pratiquement, ce fait se traduit par une convergence plus ou moins précise des courbes représentant la variation de F_{33} en fonction de F_{nz} à différents *c* et *ph*. Malgré la preuve supplémentaire apportée sur

l'existence de l'hypothèse testée par la convergence des courbes, un calcul en retour est encore nécessaire.

b) INTRODUCTION DE $[Be_2(OH).aq]^{3+}$. — L'observation de la position des courbes calculées avec F_{33} seul, par rapport aux courbes expérimentales, montre qu'une correction sensible ne peut être apportée que par une espèce dont l'équivalence serait au taux 0,5 (les courbes calculées, plus basiques que les courbes expérimentales aux faibles valeurs de taux, coupent ces dernières vers le taux 0,5). Des différentes espèces répondant à ce critère c_{21}, c_{42}, etc., seule c_{21} a été retenue car la méthode des deux constantes présente une bonne convergence seulement pour l'hypothèse F_{33}, F_{21}.

c) INTRODUCTION DE $[Be_3(OH)_2.aq]^{4+}$. — Le calcul en retour avec F_{21} et F_{33} laisse apparaître un écart irréductible entre le taux 0,6 et 0,7 surtout pour les solutions les plus concentrées, bien que les constantes soient améliorées à chaque nouveau calcul. Cet écart peut être corrigé par l'introduction d'une espèce supplémentaire d'équivalence comprise entre 0,6 et 0,7. La méthode des deux constantes permet d'adopter l'hypothèse c_{32}.

d) CALCUL AU-DELA DU TAUX 1. — La méthode de résolution par approximations successives permet de mettre en évidence les ions $[Be_3(OH)_4.aq]^{2+}$, $[Be_6(OH)_8.aq]^{4+}$, l'ion $[Be_6(OH)_9.aq]^{3+}$ pourrait aussi intervenir, de même d'autres plus condensés qu'il est impossible de déterminer univoquement à cause de la forme des courbes; la position de l'abscisse isohydrique ($x_i = 1{,}91$) et la relation qui est liée à ce point [47]

$$x_i \approx \left(\frac{Z}{n}\right)_m = 1{,}91 \simeq \left(\frac{23}{12}\right)_m$$

donnerait $n = 12$ ou un multiple.

2. CALCUL EN RETOUR DÉFINITIF

Le calcul est fait à partir des équations de « conservation » :

$$(19)\quad c = c_{10} + 2\,c_{10}^2 F_{21} h^{-1} + 3\,c_{10}^3 \left[F_{32} h^{-2} + F_{33} h^{-3} + F_{34} h^{-4}\right] + 6\,c_{10}^6 F_{68} h^{-8}$$

$$(20)\quad cx + h = c_{10}^2 F_{21} h^{-1} + c_{10}^3 \left[2\,F_{32} h^{-2} + 3\,F_{33} h^{-3} + 4\,F_{34} h^{-4}\right] + 8\,c_{10}^6 F_{68} h^{-8}$$

avec : $F_{21} = 2{,}20 \times 10^{-4}$,

$F_{32} = 1{,}03 \times 10^{-6}$, $F_{33} = 9{,}30 \times 10^{-9}$, $F_{34} = 2{,}45 \times 10^{-16}$,

$F_{68} = 8 \times 10^{-29}$.

Les résultats sont donnés dans le tableau V. On constate (cf. fig. 7) que

TABLE

c		ph	2,80	3,00	3,20	3,40	3,60	3,80	4,00	4,2
0,186	x_{calc}		0,052	0,118	0,227	0,371	0,523	0,658	0,766	0,8
	x_{exp}		0,046	0,118	0,225	0,370	0,528	0,660	0,765	0,8
0,093	x_{calc}		0,006	0,040	0,104	0,216	0,368	0,528	0,667	0,7
	x_{exp}		0,008	0,041	0,108	0,216	0,370	0,533	0,670	0,7
0,0465	x_{calc}			0,002	0,030	0,092	0,208	0,367	0,532	0,6
	x_{exp}			0,003	0,033	0,098	0,213	0,366	0,535	0,6
0,0232	x_{calc}					0,021	0,083	0,201	0,365	0,5
	x_{exp}					0,023	0,083	0,204	0,366	0,5
0,0089	x_{calc}							0,043	0,140	0,2
	x_{exp}							0,042	0,141	0,3
0,0025	x_{calc}									0,0
	x_{exp}									0,0
0,0012	x_{calc}									
	x_{exp}									
	Δ		0,0044	0,0031	0,0033	0,0030	0,0038	0,0028	0,0019	0,00

l'accord est bon puisque l'erreur quadratique moyenne ne dépasse pas 0,005 unité de taux (seuls les points les plus voisins de la précipitation ne concordent pas bien car d'autres espèces de n plus élevé, dont il n'est pas tenu compte, devraient être envisagées).

B. *Réseau de* $BeSO_4$ *dans* $(K_2)SO_4$ 0,1 M *à* 25° C

Le calcul mené d'une façon analogue au cas précédent donne les espèces suivantes :

monomère : $[Be^{2+}.aq]^{2+}$,

dimère : $[Be_2(OH).aq]^{3+}$,

trimère : $[Be_3(OH)_3.aq]^{3+}$, $[Be_3(OH)_4.aq]^{2+}$,

hexamère : $[Be_6(OH)_8.aq]^{4+}$, $[Be_6(OH)_9.aq]^{3+}$,

avec pour constantes :

$$F_{21} = 2{,}15 \times 10^{-3},$$

$$F_{33} = 3{,}55 \times 10^{-8}, \qquad F_{34} = 9{,}5 \times 10^{-15}.$$

$$F_{68} = 4 \times 10^{-24}, \qquad F_{69} = 7 \times 10^{-30}.$$

4,40	4,60	4,80	5,00	5,20	5,40	5,60	5,80	6,00	6,20
),902	0,942	0,976	1,010	1,053	1,105	1,161			
),902	0,945	0,980	1,006	1,047	1,105	1,195	précipitation		
),853	0,909	0,949	0,984	1,021	1,067	1,122			
),854	0,912	0,952	0,986	1,018	1,064	1,139	précipitation		
),782	0,860	0,916	0,956	0,993	1,034	1,084	1,139		
),781	0,862	0,915	0,959	0,993	1,029	1,083	1,190	précipitation	
),679	0,788	0,865	0,921	0,964	1,004	1,049	1,101		
),676	0,785	0,870	0,925	0,965	1,002	1,045	1,107	précipitation	
),475	0,634	0,757	0,846	0,911	0,961	1,007	1,055	1,109	
),475	0,631	0,755	0,849	0,914	0,960	1,001	1,050	1,120	*Id.*
),152	0,322	0,505	0,662	0,783	0,872	0,940	0,997	1,051	1,107
),147	0,323	0,500	0,655	0,775	0,864	0,935	0,993	1,036	1,100
),027	0,138	0,309	0,496	0,659	0,785	0,880	0,954	1,017	1,077
),022	0,130	0,315	0,495	0,650	0,780	0,875	0,947	1,007	1,055
),0029	0,0038	0,0041	0,0039	0,0053	0,0044	0,0149	0,0235	0,0125	0,0162

Les résultats du calcul en retour basé sur les équations :

$$(21)\quad c = c_{10} + 2c_{10}^2 F_{21} h^{-1} + 3c_{10}^3 [F_{33} h^{-3} + F_{34} h^{-4}] + 6c_{10}^6 [F_{68} h^{-8} + F_{69} h^{-9}]$$

$$(22)\quad cx + h = c_{10}^2 F_{21} h^{-1} + c_{10}^3 [3F_{33} h^{-3} + 4F_{31} h^{-4}] + c_{10}^6 [8F_{68} h^{-8} + 9F_{69} h^{-9}]$$

sont consignés dans le tableau VI. L'accord, moins bon que dans le cas précédent, est valable puisque l'erreur quadratique moyenne ne dépasse pas un centième de taux; seuls les points au voisinage de la précipitation ne concordent pas bien pour la même raison qu'avec le chlorure.

C. *Considérations sur les mécanismes réactionnels*

Il est possible d'imaginer simplement les mécanismes réactionnels en faisant intervenir les espèces trouvées. La condensation qui résulte certainement de la formation de liaisons coordinatives par les groupes OH est, par conséquent favorisée par l'alcalinisation. On sait que le cation $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ qui résulte de l'ionisation des sels de béryllium dans l'eau, est un acide au sens de Bronsted; sa dissociation, accentuée par l'alcalinisation, donne : $[Be.aq]^{2+} \rightleftarrows [Be(OH).aq]^{+} + H^{+}$, l'hydroxocation

TABLEA

c		ph	2,40	2,60	2,80	3,00	3,20	3,40	3,60	3,80
0,100	x_{calc}		0,056	0,100	0,184	0,316	0,473	0,622	0,742	0,83
	x_{exp}		0,065	0,110	0,190	0,310	0,470	0,625	0,750	0,83
0,050	x_{calc}			0,049	0,092	0,179	0,316	0,479	0,629	0,74
	x_{exp}			0,053	0,100	0,175	0,307	0,474	0,630	0,75
0,025	x_{calc}					0,085	0,174	0,317	0,483	0,63
	x_{exp}					0,081	0,167	0,310	0,476	0,63
0,010	x_{calc}						0,060	0,134	0,266	0,43
	x_{exp}						0,066	0,136	0,257	0,42
0,005	x_{calc}								0,130	0,26
	x_{exp}								0,135	0,26
0,0025	x_{calc}									
	x_{exp}									
0,001	x_{calc}									
	x_{exp}									
	Δ		0,0090	0,0076	0,0071	0,0048	0,0066	0,0047	0,0066	0,00

formé possède un très fort pouvoir de coordination et s'associe :

$$[Be(OH).aq]^{+} + [Be.aq]^{2+} \rightleftarrows [Be_2(OH).aq]^{3+}$$

puis,

$$[Be(OH).aq]^{+} + [Be_2(OH).aq]^{3+} \rightleftarrows [Be_3(OH)_2.aq]^{4+}$$

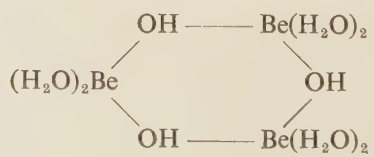
et enfin

$$[Be_3(OH)_2.aq]^{4+} \rightleftarrows [Be_3(OH)_3.aq]^{3+} + H^{+}$$

(on peut également imaginer la réaction

$$3\,[Be(OH).aq]^{+} \rightleftarrows [Be_3(OH)_3.aq]^{3+}).$$

Cet hydroxocation polynucléaire c_{33}, comme le montrent clairement les figures 9 et 10 est prépondérant. Ce fait peut être expliqué par sa stabilisation; Sillen [21] a admis qu'il est cyclique et possède la configuration :



4,00	4,20	4,40	4,60	4,80	5,00	5,20	5,40	5,60
,895	0,944	0,992	1,046	1,112				
,909	0,960	1,000	1,043	1,124				
,836	0,900	0,951	1,002	1,063				
,847	0,915	0,965	1,007	1,059				
,754	0,841	0,906	0,959	1,015	1,083			
,758	0,849	0,918	0,969	1,016	1,074			
,595	0,726	0,822	0,894	0,953	1,015	1,089		
,595	0,733	0,825	0,904	0,965	1,015	1,077		
,436	0,599	0,730	0,827	0,900	0,965	1,035	1,119	
,430	0,605	0,734	0,835	0,913	0,975	1,033	1,115	
,265	0,439	0,603	0,734	0,832	0,909	0,979	1,059	
,260	0,430	0,610	0,740	0,840	0,919	0,980	1,045	
,093	0,213	0,384	0,557	0,701	0,812	0,899	0,980	1,070
,090	0,205	0,380	0,561	0,706	0,815	0,897	0,967	1,050
,0072	0,0105	0,0084	0,0071	0,0078	0,0081	0,0063	0,0113	0,0200

L'alcalinisation augmentant, par le jeu des équilibres successifs ou simultanés de dissociation :

$$[Be_3(OH)_3.aq]^{3+} \rightleftarrows [Be_3(OH)_4.aq]^{2+} + H^+$$

et d'association :

$$2\,[Be_3(OH)_4.aq]^{3+} \rightleftarrows [Be_6(OH)_8.aq]^{4+},$$

l'hexamère (*) se forme; puis, le dodécamère pourrait apparaître :

$$[Be_6(OH)_8.aq]^{4+} \rightleftarrows [Be_6(OH)_9.aq]^{3+} + H^+,$$

$$2\,[Be_6(OH)_9.aq]^{3+} \rightleftarrows [Be_{12}(OH)_{18}.aq]^{6+}, \text{ etc.}$$

La condensation augmente ainsi progressivement, jusqu'à ce que n soit tel qu'il n'est plus compatible avec l'existence d'hydroxocomplexes polynucléaires solubles, il y a alors précipitation.

(*) $[Be_6(OH)_8.aq]^{4+}$ est conforme aux résultats de Aveston [27] et Zhukov [28].

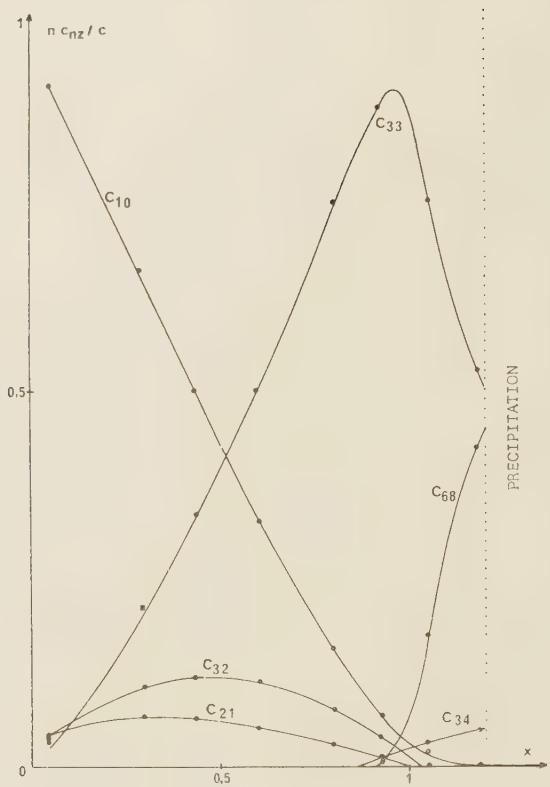


Fig. 9. — Concentrations relatives nc_{nz}/c des espèces ioniques c_{nz}, en fonction de x, pour $BeCl_2$ dans (K)Cl 2 M à 25° C (c = 0,186).

CONCLUSION

L'étude électrométrique des solutions de chlorure et de sulfate de béryllium étendue à la zone hétérogène de précipitation ainsi que l'analyse des phases solides montrent que l'alcalinisation de ces sels est un phénomène complexe.

Tant que le taux de neutralisation ne dépasse pas 1, l'interprétation des mesures permet de mettre en évidence la formation d'ions basiques solubles et de faible degré de condensation :

le monomère $[Be.aq]^{2+}$,

le dimère $[Be_2(OH).aq]^{3+}$,

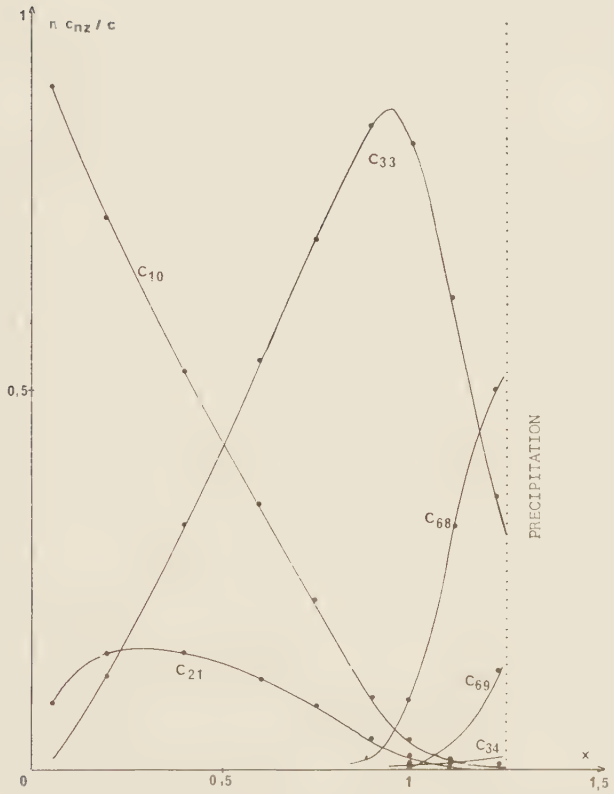


Fig. 10. — Concentrations relatives nc_{nz}/c des espèces ioniques c_{nz}, en fonction de x, pour $BeSO_4$ dans $(K_2)SO_4$ 0,1 M à 25° C ($c = 0{,}100$).

le trimère $[Be_3(OH)_2.aq]^{4+}$ (*) et surtout $[Be_3(OH)_3.aq]^{3+}$ qui est l'ion correspondant au sel basique de taux 1.

Après le taux 1, nous avons trouvé :

le trimère $[Be_3(OH)_4.aq]^{2+}$,

les hexamères $[Be_6(OH)_8.aq]^{4+}$ et $[Be_6(OH)_9.aq]^{3+}$ avant que des hydroxocomplexes de degré de condensation supérieur précipitent.

L'étude des taux des précipités et des solutions en contact permettant de confirmer la position du point isohydrique, la théorie qui est liée à ce point indique que le terme de la polymérisation est le dodécamère, ou un multiple.

(*) Ce cation n'a été mis en évidence que dans le cas du chlorure.

Nous avons montré que le solvant n'a pas d'influence *qualitative* sur la polymérisation, mais les constantes de formation et d'acidité des espèces condensées sont sensiblement plus fortes en milieu sulfate qu'en milieu chlorure.

L'étude des précipités montre qu'ils ne sont pas constitués par de l'hydroxyde mais par des sels du type Feitknecht, peu solubles et très basiques, dont la composition relativement stable (résistent à la dilution mais sont lentement transformés en hydroxyde en milieu basique) tend vers une limite qui varie avec l'anion :

$[Be_{12}(OH)_{22}]SO_4$ pour le sulfate,

$[Be_{12}(OH)_{23}]Cl$ pour le chlorure.

BIBLIOGRAPHIE

De nombreuses références sont tirées de P. Silber, *Chimie Minérale* de P. Pascal, t. IV, 1955.

[1] H. Remy, *Z. Electrochemie*, t. 31, 1925, p. 93.
[2] Oka, *J. Chem. Soc. Japan*, t. 61, 1940, p. 311.
[3] N. V. Sidgwick et N. B. Lewis, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 1287.
[4] F. Puche et M. L. Josien, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1940, p. 755.
[5] M. L. Josien, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1940, p. 955.
[6] Hantzsch, *Z. anorg. Chem.*, t. 30, 1902, p. 303.
[7] Haber et van Oordt, *Z. anorg. Chem.*, t. 38, 1904, p. 380.
[8] Bleyer et Kaufmann, *Z. anorg. Chem.*, t. 82, 1913, p. 80.
[9] Fricke et Humme, *Z. anorg. Chem.*, t. 178, 1929, p. 401.
[10] R. A. Gilbert et A. B. Garett, *J. am. Chem. Soc.*, t. 78, 1956, p. 5501.
[11] P. Schindler et A. B. Garett, *Helv. Chim. Acta*, t. 43, 1960, p. 2176.
[12] D. A. Everest, R. A. Mercer, R. P. Miller et G. L. Milward, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, t. 24, 1962, p. 525.
[13] E. Brintzinger et H. Osswald, *Z. angew. Chem.*, t. 47, 1934, p. 61.
[14] A. W. Thomas et H. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 58, 1936, p. 2526.
[15] M. Prytz, *Z. anorg. Chem.*, t. 180, 1929, p. 355; t. 197, 1931, p. 103; t. 231, 1937, p. 238.
[16] J. Bjerrum, *Metal ammine formation in aqueous solution*, Haase, Copenhagen, 1941, p. 176.
[17] P. Souchay, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1948, p. 143.
[18] R. Schaal et J. Faucherre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1947, p. 927.
[19] J. Faucherre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 253; Thèses, Paris, 1954, p. 41.
[20] G. Mattock, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 76, 1954, p. 4835.
[21] H. Kakihana et L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, t. 10, 1956, p. 985.
[22] F. Bertin, G. Thomas et J. C. Merlin, *Comptes Rendus*, t. 260, 1965, p. 1671 ; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, t. 7, 1967, p. 2393.
[23] A. Olin et B. Carell, *Acta Chem. Scand.*, t. 15, 1961, p. 1875.
[24] S. Hietanen et L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, t. 18, 1964, p. 1015.
[25] M. Teyssedre et P. Souchay, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, p. 945.

26] I. Feldmann et Hawill, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 74, 1952, p. 2337.
[27] J. Aveston et G. L. Milward, Scientific Report N. C. L./A. E. 185, The National Chemical Laboratory, 1959.
[28] A. I. Zhukov et coll. — *Zhur. Neorg. Khim.*, t. 7, 1962, p. 1448.
[29] D. A. Everest, *The Chemistry of beryllium*, Elsevier, Amsterdam, 1964, p. 11.
[30] E. Lanza et G. Carpeni, *Electrochim. Acta*, t. 13, 1968, p. 519.
[31] V. Cupr et J. Salansky, *Z. anorg. Chem.*, t. 176, 1928, p. 241.
[32] L. Walter-Levy et J. Perrotey, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, t. 11, 1966, p. 3589.
[33] G. Schorch, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, t. 4, 1965, p. 985.
[34] G. Carpeni, G. Double, G. Ferroni et C. Roque, *J. Chim. Phys.*, t. 62, 1965, p. 1240.
[35] G. Carpeni, G. Double, G. Ferroni, C. Roque, G. Ngo Ngoc et P. Asensi, *Electrochim. Acta (sous presse)*, 1969; C. I. T. C. E., 19e Réunion, 22-27 septembre 1968, Detroit, comm. p. 181.
[36] Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, t. 28, 1945, p. 1454 ; t. 32, 1949, p. 1639.
[37] J. Haladjian et G. Carpeni, *J. Chim. Phys.*, t. 64, 1967, 1338.
[38] M. Asso et G. Carpeni, *Omagiu Acad. Prof. Raluca Ripan*, 1966, p. 81.
[39] M. Asso et G. Carpeni, *Can. J. Chem.*, t. 46, 1968, p. 1795.
[40] R. S. Tobias et M. Yasuda, *Can. J. Chem.*, t. 42, 1964, p. 731.
[41] C. E. Friedline et R. S. Tobias, *Inorg. Chem.*, t. 5, 1966, p. 354.
[42] J. Bye, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1952, p. 1075; 1953, p. 390.
[43] L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, t. 8, 1954, p. 299; t. 10, 1056, p. 803; t. 15, 1961, p. 1981; t. 16, 1962, p. 159.
[44] J. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, t. 54, 1957, p. 553.
[45] A. Martens, Thèses, Marseille, 1964.
[46] J. P. Schwing, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 508.
[47] G. Carpeni, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1948, p. 503; *Annales Fac. Sciences*, Marseille, 1960; *Can. J. Chem.*, t. 46, 1968, p. 1787.
[48] R. Sabbah et G. Carpeni, *J. Chim. Phys.*, t. 63, 1966, p. 1549.
[49] M. Asso, *Rev. Chim. Min.*, t. 5, 1968, p. 1051.
[50] J. Haladjian, R. Sabbah et P. Bianco, *J. Chim. Phys.*, t. 65, 1968, p. 1751.

(Manuscrit reçu le 15 février 1969).

Vu et permis d'imprimer :
Marseille, le 26 février 1969.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
P. ROUARD

IMPRIMÉ EN FRANCE

DÉPÔT LÉGAL Éd. N° 1672. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. LAVAL, N° 5905. 10-1969.